

УДК543.422.8

ВЫБОР СПОСОБА ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА СОСТАВЛЯЮЩИХ ШЛАКООБРАЗУЮЩИХ СМЕСЕЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ НА ОАО «МЕЧЕЛ»

*И.О.Соболева, Т.Б.Денисова, Н.В.Ефремова, Н.П.Федосеева, И.М.Прекина
ОАО «МЕЧЕЛ», Центральная аналитическая лаборатория
454047, Челябинск-47, 2-я Павелецкая, 14
SergeyMihailov@mechel.ru*

Поступила в редакцию 5 сентября 2002 г

При разработке методики выполнения измерений содержаний компонентов составляющих шлакообразующих смесей выбраны условия подготовки проб для фритты, флюорита, нефелина нефелино-графитовой смеси. Проведена оценка погрешности подготовки проб к рентгенофлуоресцентному анализу (РФА). Разработана методика экспресс-анализа компонентов для фритты флюорита, нефелина, нефелино-графитовых смесей на рентгеновском спектрометре СРМ-25.

Соболева Ирина Олеговна – инженер методической группы Центральной аналитической лаборатории ОАО «МЕЧЕЛ» Челябинского металлургического комбината (ЧМК).

Область научных интересов: разработка методик рентгенофлуоресцентного анализа порошковых материалов аглодоменного, огнеупорного и сталеплавильного производства; разработка методик оптического эмиссионного анализа металлов и сплавов.

Автор 6 печатных работ.

Денисова Татьяна Борисовна – инженер методической группы Центральной аналитической лаборатории ОАО «МЕЧЕЛ» ЧМК.

Область научных интересов: разработка методик рентгенофлуоресцентного анализа порошковых материалов аглодоменного, огнеупорного и сталеплавильного производства; разработка методик оптического эмиссионного анализа металлов и сплавов.

Автор 2 печатных работ.

Ефремова Наталия Викторовна – ведущий инженер методической группы Центральной аналитической лаборатории ОАО «МЕЧЕЛ» ЧМК.

Область научных интересов: разработка методик рентгенофлуоресцентного анализа порошковых материалов аглодоменного, огнеупорного и сталеплавильного производства; разработка методик оптического эмиссионного анализа металлов и сплавов.

Автор 4 печатных работ.

Федосеева Надежда Петровна – начальник рентгеноспектрального участка объединенной экспресс-лаборатории №4 Центральной аналитической лаборатории ОАО «МЕЧЕЛ» ЧМК.

Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ порошковых материалов, оптический эмиссионный анализ металлов и сплавов, контроль технологических процессов.

Прекина Ирина Михайловна – заместитель начальника Центральной аналитической лаборатории ОАО «МЕЧЕЛ» ЧМК по физико-химическим методам анализа.

Область научных интересов: контроль технологических процессов в черной металлургии.

Автор 14 печатных работ.

Шлакообразующие смеси (ШОС) широко используются на комбинате для защиты металла в процессе непрерывной разливки стали. В Центральную аналитическую лабораторию на анализ поступают как сами шлакообразующие смеси, так и их составляющие: фритта, флюорит, нефе-

лин, нефелино-графитовая смесь. Химический состав этих материалов изменяется в следующих пределах:

фритта, % мас.: CaO 27-30, SiO₂ 44-48, Al₂O₃ 6-8, MgO не более (<) 1, FeO < 1, B₂O₃ 6,5-10, Na₂O 3,5-4,5, K₂O 4-5, TiO₂ < 0,2, C < 1;

флюорит, % мас.: CaO 2-4, SiO_2 2-3, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,5$, CaF_2 не менее ($>$) 92, $\text{FeO} < 0,05$, $\text{TiO}_2 < 0,2$, S, P не оговариваются;

нефелин, % мас.: $\text{CaO} < 1,5$, SiO_2 40-44, Al_2O_3 26-28, $\text{MgO} < 1$, $\text{FeO} < 2,5$, Na_2O 11,5-13, K_2O 8-9, $\text{TiO}_2 < 0,5$;

нефелино-графитовая смесь (НГС), % мас.: CaO 15-25, SiO_2 30-45, Al_2O_3 10-20, MgO 8-15, Na_2O 2,5-5, K_2O 2,5-5, CaF_2 1-2, C 15-20.

Для изготовления таблеток-излучателей из материала ШОС ранее разработали и внедрили в производство следующую методику пробоподготовки: от перемешанного материала ШОС отбирали навеску массой 15 г и измельчали её в виброистирателе типа 75 ТДРМ в течение 3 минут; от измельченного материала отбирали навеску массой 6 г, добавляли к ней 6 капель раствора поливинилового спирта (ПВС) (концентрацией 40 г/дм³), перемешивали в течение 3 минут и прессовали таблетки-излучатели на подложке из борной кислоты с помощью гидравлического пресса типа ИП-500 при нагрузке 400 кН.

Для указанных материалов составляющих ШОС выбрали условия пробоподготовки к рентенофлуоресцентному анализу с использованием рекомендаций, изложенных в [1].

Все перечисленные материалы поступают на анализ в виде мелкодисперсного порошка. Для стабилизации размера частиц предложили проводить дополнительное измельчение материалов в виброистирателе. Для каждого материала провели эксперимент по определению оптимального времени измельчения в виброистирателе. Для этого изучили зависимость интенсивности флуоресценции от времени измельчения материала на примере двух проб для каждого вида составляющих ШОС. Чтобы установить эту зависимость, от каждой пробы, предварительно измельченной в течение 1 минуты, отобрали по 6 порций материала объемом 9 см³ и последовательно измельчали в виброистирателе в течение 1, 2, 3, 4, 5 минут. Из недоизмельченного и доизмельченного материала спрессовали по две таблетки-излучателя, от которых регистрировали интенсивность I_i аналитических линий в относительных единицах (по отношению к реперному образцу). Затем рассчитали относительное изменение интенсивности $\Delta I/I_3$ по отношению к интенсивности пробы, претерпевшей пятиминутное измельчение I_3 :

$$\Delta I/I_3 = (I_i - I_3)/I_3 \cdot 100 \, \%.$$

Зависимости изменения интенсивности флуоресценции определяемых элементов, составляющих ШОС, от времени измельчения материала

пробы показали, что максимальное изменение интенсивности приходится на первые 3 минуты измельчения для каждого вида составляющих ШОС. Дальнейшее увеличение времени доизмельчения проб практически не изменяет интенсивности флуоресценции. Таким образом, оптимальным временем доизмельчения проб всех видов, составляющих ШОС, в виброистирателе выбрали 3 минуты.

Раствор поливинилового спирта применяется в качестве связующего для улучшения качества таблеток-излучателей и увеличения их прочности. Концентрацию раствора поливинилового спирта (60 г/дм³) выбрали, основываясь на результатах ранее проведенных экспериментов по улучшению качества поверхности таблеток-излучателей.

Методику пробоподготовки материала ШОС опробовали при изготовлении таблеток-излучателей из материалов, составляющих ШОС. Для нефелина и НГС получили таблетки-излучатели удовлетворительного качества. Для фритты также получили таблетки-излучатели удовлетворительного качества, даже без добавления связующего раствора (ПВС). Таблетки-излучатели флюорита, изготовленные по указанной методике, не удовлетворяли предъявляемым требованиям, расслаивались.

Из литературных данных [2] известно, что прессование сыпучих материалов (шлаков) можно проводить со связующим порошком. Описано, что в качестве связующего используют KNO_3 в пропорции с пробой 1:3 и 1:4 (для разных видов шлаков). Навески пробы и нитрата калия помещают в ступку и измельчают в виброистирателе, после чего изготавливают из полученной смеси таблетки (без подложки). Нами при выборе связующего были рассмотрены варианты: перемешивание материала пробы флюорита с раствором поливинилового спирта (концентрацией 40 и 60 г/дм³); перемешивание и одновременное измельчение с кристаллами KNO_3 , H_3BO_3 в виброистирателе в различных пропорциях. Таблетки прессовали на подложке из борной кислоты. В эксперименте участвовали две пробы флюорита. Установили, что связующее действие борной кислоты не уступает действию нитрата калия: таблетки-излучатели получаются прочные, не осыпаются, не слоятся, не трескаются.

При выборе условий смешивания флюорита с борной кислотой выбирали пропорции смеси. Изготовили таблетки-излучатели из смесей флюорита с борной кислотой в пропорциях 2:1, 4:1, 8:1, 10:1. Визуально качество таблеток-излучателей, изготовленных из разных смесей, не отличалось.

В табл. 1 приведены значения концентраций определяемых компонентов флюорита, зарегистрированные от таблеток-излучателей, изготовленных с разными связующими. В каждой ячейке таблицы представлены результаты определения содержания компонентов в двух таблетках-излучателях, изготовленных одновременно из полученной смеси пробы со связующим. Измерения проводились на рентгеновском квантометре СРМ-25 по аналитической программе, разрабо-

танной для ШОС. Из результатов, представленных в табл. 1, видно, что имеет место снижение аналитического сигнала по каналам кремния и фосфора и, следовательно, снижение концентраций этих элементов в излучателях. Это указывает на то, что при смешивании пробы со связующим необходимо точное взвешивание компонентов. В этом случае условия подготовки производственных проб будут максимально приближены к условиям подготовки градуировочных образцов.

Таблица 1

Содержание компонентов флюорита в пробах, разбавленных связующим в разных пропорциях

Связующее	Соотношение проба : связующее	Полученные результаты концентраций, %		
		Si	P	S
Без связующего		2,21	0,030	0,021
		2,18	0,030	0,022
Поливиниловый спирт концентрацией 40 г/дм ³	6 г пробы+6 капель раствора ПВС	2,23	0,031	0,022
		2,23	0,031	0,022
Нитрат калия (кристаллы)	8 : 1	2,18	0,029	0,022
		2,18	0,029	0,021
Борная кислота (кристаллы)	2 : 1	2,04	0,028	0,019
		2,04	0,027	0,020
	4 : 1	2,04	0,028	0,021
		2,05	0,029	0,021
	8 : 1	2,16	0,029	0,021
		2,15	0,029	0,021
	10 : 1	2,18	0,029	0,021
		2,18	0,030	0,021

Таким образом, оптимальным вариантом выбрали перемешивание и одновременное измельчение пробы флюорита с борной кислотой (10:1) в виброистирателе в течение трех минут. Из полученной смеси с помощью гидравлического пресса таблетки-излучатели изготавливали на подложке из борной кислоты.

Прессование таблеток-излучателей фритты проводится на подложке из борной кислоты без связующего, нефелина и нефелино-графитовых смесей - с раствором поливинилового спирта концентрацией 40 г/дм³ (6 грамм материала пробы перемешивается с 6 каплями раствора ПВС в течение трех минут).

Проведена оценка погрешности предложенных вариантов пробоподготовки к анализу всех материалов, составляющих ШОС, по схеме многофакторного дисперсионного анализа. Суммарные погрешности пробоподготовки для всех элементов, составляющих ШОС, не превышают допускаемых значений. Результаты дисперсионно-

го анализа по флюориту приведены в табл. 2. Эксперимент выполнен для двух проб флюорита. От каждой пробы отобрали по 6 навесок массой 10 г, каждую из которых независимо измельчили в виброистирателе в смеси с борной кислотой в пропорции 10:1 в течение 3 минут.

Таблица 2

Оценка погрешности пробоподготовки флюорита к РФА

Проба	Элемент	Sr _{воспр.}	Sr _{пресс}	Sr _{изм}	Sr _с	Sr _{доп}
№ 1	Si	1,0	н/з	н/з	1,0	1,3
	P	2,8	н/з	н/з	2,8	7,4
	S	1,9	н/з	4,4	4,8	4,9
№ 2	Si	0,2	н/з	0,7	0,7	2,2
	P	1,1	н/з	1,6	2,0	8,6
	S	1,2	н/з	1,2	1,7	4,9

Примечание. н/з – погрешность не значима.

Из каждой порции измельченной смеси изготавливали по две таблетки-излучателя на подложке из борной кислоты с помощью гидравлического

пресса. При таком планировании эксперимента суммарная погрешность $S_{r,S}$ разлагается на следующие компоненты:

$$S^2_{r,S} = S^2_{r_{изм}} + S^2_{r_{пресс}} + S^2_{r_{воспр}}$$

где $S_{r_{воспр}}$ – относительное стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость измерения интенсивности; $S_{r_{изм}}$, $S_{r_{пресс}}$ – погрешности, характеризующие измельчение и прессование.

Значения погрешностей, вносимых на каждом этапе подготовки проб, а также значение суммарной погрешности $S_{r,S}$ и допускаемые значения погрешности $S_{r_{доп}}$ для флюорита приведены в табл. 2.

Значения допускаемых погрешностей $S_{r_{доп}}$ рассчитаны из аттестата ОАО «МЕЧЕЛ» на опре-

деление массовых долей элементов во флюорите классическим методом «мокрой химии»:

$$S_{r_{доп}} = (s_k / C) \cdot 100\%$$

где C – средняя концентрация по диапазону для данного элемента.

Из результатов, представленных в табл. 2, видно: значения суммарной погрешности предложенного способа пробоподготовки не превышают допускаемых значений, что позволяет рекомендовать методику пробоподготовки к применению.

На рентгеновском спектрометре СРМ-25 разработаны методики выполнения измерений массовых долей компонентов фритты, флюорита, нефелина, нефелино-графитовых смесей. Методики аттестованы и введены в эксплуатацию.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Обобщенная схема разработки методики рентгеноспектрального анализа / А.Н.Смагунова, Н.Ф.Лосев, А.Г.Ревенко и др. // Заводская лаборатория. 1974. Т.40, № 12. С.1061-1065.
2. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях / Под ред. Х.Эрхардта. М.: Металлургия 1985. 253 с.

* * * * *

THE CHOICE OF THE SAMPLE PREPARATION PROCEDURE IN DEVELOPING THE XRF TECHNIQUES FOR THE ANALYSIS OF COMPONENTS OF SLAG FORMING MIXTURES ON THE ENTERPRISE "MECHEL"
I.O.Soboleva, T.B.Denisova, N.V.Efremova, N.P.Fedoseeva, I.M.Prekina

In developing the technique for the determination of component contents in slag-forming mixtures the conditions of the sample preparation were chosen for frit, fluorite, nepheline, nepheline-and-graphite mixture. The error of the sample preparation for the XRF analysis was estimated. The technique for the rapid analysis of components of for frit, fluorite, nepheline, nepheline-and-graphite mixtures was developed using the SRM-25 spectrometer.